

ENHANCED ENGLISH ABSTRACT FOR DE2359818 FROM DERWENT

1 / 1 WPAT - ©Thomson Reuters

**Derwent Accession :**

1975-39580W [24]

**Title :**

Piezo electric lead titanate-zirconate ceramic contg. pyrochlore type antimonate or niobate, giving balanced characteristics

**Derwent Class :**

L02 L03

**Patent Assignee :**

(DENK) DENKI KAGAKU KOGYO TDK

**Inventor :**

HASEGAWA T; HORI M; TAKAHASHI K; TANAKA Y; TSURUTA M

**Nbr of Patents :**

6

**Nbr of Countries :**

3

**Patent Number :**

DE2359818 A 19750605 DW1975-24 Ger \*  
AP: 1973DE-2359818 19731130

GB1408106 A 19751001 DW1975-40 Eng

US4087366 A 19780502 DW1978-25 C04B-035/46 Eng NCEQ  
AP: 1973US-0420653 19731130, 1976US-0709714 19760729, 1977US-0828193  
19770826, 1977US-0837264 19770927

DE2359818 B 19780817 DW1978-34 Ger

US4169803 A 19791002 DW1979-41 C04B-035/46 Eng NCEQ  
AP: 1973US-0420653 19731130, 1976US-0709714 19760729, 1977US-0828193  
19770826, 1977US-0837264 19770927

US4184971 A 19800122 DW1980-05 C04B-035/46 Eng NCEQ  
AP: 1973US-0420653 19731130, 1976US-0709714 19760729, 1977US-0828193  
19770826, 1977US-0837264 19770927

**Priority Number :**

1973DE-2359818 19731130

**Intl Patent Class :**

C04B-035/00; C04B-035/46; C04B-035/48; C04B-035/491; C04B-035/50;  
C04B-035/51; H01L-041/187

**Advanced IPC (V8) :**

C04B-035/46 [2006-01 A - I R - -]; C04B-035/48 [2006-01 A - I R - -];  
C04B-035/491 [2006-01 A - I R - -]; C04B-035/50 [2006-01 A - I R - -];  
C04B-035/51 [2006-01 A - I R - -]; H01L-041/187 [2006-01 A - I R - -]

**Core IPC (V8) :**

C04B-035/46 [2006 C - I R - -]; C04B-035/48 [2006 C - I R - -];  
C04B-035/49 [2006 C - I R - -]; C04B-035/50 [2006 C - I R - -];  
C04B-035/51 [2006 C - I R - -]; H01L-041/18 [2006 C - I R - -]

**EPO Class Codes :**

C04B-035/46+IDT; C04B-035/48+IDT; C04B-035/491; C04B-035/50+IDT;  
C04B-035/51+IDT; H01L-041/187

**US Class Codes :**

2520629PZ

**Abstract :**

DE2359818 A

Piezoelectric ceramic compsn. contg. PbTiO<sub>3</sub>-PBZrO<sub>3</sub> also contains a complex oxide of the pyrochlore type, pref. oxide(s) of the formula M<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (in which M is Cd, Pb, Sr or Ba; M' is Sb or Nb). The pref. compsn. is x(M<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>1/2</sup>. (1-x) y(PbTiO<sub>3</sub>)z(PbZrO<sub>3</sub>) (in which y and z each = 0.2-0.8; y + z = 1.0 and x = 0.001-0.2). of 0.01-3.0 wt.% MnO<sub>2</sub>

can be added. The compsn. is prepd. by sintering the individual component at >1000 degrees C, with or without percalcination. The ceramic is used for the prodn. of ultrasonic transducers, ceramic filters and accelerometers, for sound pick-ups etc. The compsn. has a high piezoelectric constant, high stability, balanced electro-mechanical coupling coefft. (Kp) dielectric constant (epsilon) and mechanical quality factor (Qm), low dielectric loss (tan delta), high voltage stability and high flexural strength. It also has an excellent temp. coefft. and generally excellent temp. characteristics.

**Manual Codes :**

CPI: L02-G07B L03-D01B

**Update Basic :**

1975-24

**Update Equiv. :**

1975-40; 1978-25; 1978-34; 1979-41; 1980-05

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl. 2:

C 04 B 35-00

C 04 B 35-46

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 59 818 A1

11

# Offenlegungsschrift 23 59 818

21

Aktenzeichen:

P 23 59 818.7

22

Anmeldetag:

30. 11. 73

43

Offenlegungstag:

5. 6. 75

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Piezoelektrische keramische Masse

71

Anmelder:

TDK Electronic Co., Tokio

74

Vertreter:

Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder:

Tanaka, Yoichi, Funabashi, Chiba; Tsuruta, Masamichi; Takahashi, Koji;  
Chiba; Hasegawa, Tsutomu, Tokio; Hori, Makoto, Ichihara, Chiba (Japan)

2359818

1A-587

TDK-3

27. November 1973

TDK Electronic Company, Tokyo, Japan

---

Piezoelektrische keramische Masse

---

Die Erfindung betrifft eine piezoelektrische keramische Masse.

Bisher werden in größerem Maße keramische Massen vom Typ des Bariumtitanats oder des Blei-Zirconat-Titanats für piezoelektrische Zwecke eingesetzt. Zur Beseitigung verschiedener Nachteile wurden eine Reihe von verbesserten keramischen Massen vorgeschlagen. Zum Beispiel ist ein ternäres Mischkristallsystem der Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \cdot \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  bekannt und ferner eine Abwandlung desselben durch Zugabe eines Oxyds von Mn, Cr, Co, Fe oder Ni, wodurch sich gewisse piezoelektrische Eigenschaften verbessern lassen.

Das Verhalten der magnesiumhaltigen Masse gegenüber Feuchtigkeit führt zu Störungen und insbesondere erlaubt der Gehalt an Feuchtigkeit kein einwandfreies Wiegen und keine längere Lagerung des Materials. Diese Masse hat einen elektromechanischen Kupplungskoeffizienten  $K_p$  von 50 - 58 %. Der dielektrische Verlust der Masse ist jedoch sehr hoch (in der Größenordnung von 2 - 2,4 %).

Bei einem ternären Mischkristallsystem mit der keramischen Grundkomponente  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{PbZrO}_3$  und mit einem Zusatz von  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3} \cdot \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$  werden die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und der elektromechanische Kupplungskoeffizient  $K_p$  durch eine geringe Änderung der Bestandteile stark beeinflusst. Massen mit einem  $K_p$  von mehr als 50 % haben eine geringe Dielektri-

509823/0789

zitätskonstante von etwa 500. Die Kombination der Komponenten ist begrenzt, da nur wenige Kombinationen zu einer Dielektrizitätskonstante von mehr als 1000 führen. Bei obigen Massen handelt es sich um eine Kombination einer keramischen Grundkomponente und einer Komponente vom Perovskit-Typ  $ABO_3$ .

Weitere Vorschläge befassen sich mit der Verbesserung durch Zusätze zur keramischen Grundkomponente  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ . Zum Beispiel kann in der keramischen Grundkomponente das Pb durch Sr ersetzt werden und ferner kann zusätzlich  $Sb_2O_3$  und  $MnO_2$  hinzugegeben werden. Die beste modifizierte Masse mit einem Verhältnis der keramischen Grundkomponenten von  $PbTiO_3$ : $PbZrO_3$  von 47:53 hat jedoch nur einen elektromechanischen Kupplungskoeffizienten  $K_p$  von 60 % und eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von 1750 mit  $\tan \delta = 2,5$  %. Schon bei einer kleinen Zusammensetzung der keramischen Massen kommen nachteilige Verschlechterungen der Eigenschaften zustande. Eine Änderung der Manganmenge um 0,15 Gewichtsprozent bewirkt z. B. eine Änderung von  $Q_m$  von etwa 1170 auf etwa 300. Zur Verringerung von  $\tan \delta$  auf 1,0 % durch Zugabe der zusätzlichen Komponenten ändert sich der Wert von  $K_p$  von 60 % auf 48,3 %. Es ist bisher nicht gelungen, eine piezoelektrische keramische Masse zu schaffen, welche eine Kombination der jeweils erwünschten Werte für  $K_p$ ,  $\epsilon$ ,  $Q$  und  $\tan \delta$  aufweist und welche gegenüber kleinen Änderungen der Zusammensetzung hinsichtlich der Eigenschaften stabil ist.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine piezoelektrische keramische Masse mit einer hohen piezoelektrischen Konstante zu schaffen, welche eine große Stabilität hat und welche hinsichtlich des elektromechanischen Kupplungskoeffizienten  $K_p$ , der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und dem mechanischen Gütefaktor  $Q_m$  ausgewogene Eigenschaften besitzt und einen geringen dielektrischen Verlust  $\tan \delta$  aufweist und welche eine große Spannungsstabilität besitzt, sowie eine große Biegefestigkeit.

2359818

- 3 -

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine piezoelektrische keramische Masse mit der keramischen Grundkomponente  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  gelöst, welche gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an einem komplexen Oxyd vom Pyrochlortyp.

Das komplexe Oxyd vom Pyrochlortyp hat die Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Hierunter fallen die folgenden komplexen Oxyde:

$\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

Das komplexe Oxyd vom Pyrochlortyp wird mit  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$  kombiniert, wobei sich die nachfolgende Zusammensetzung bildet:

$(1-x)[y(\text{PbTiO}_3)z(\text{PbZrO}_3)] \cdot x(\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7)^{1/2}$

wobei die Beziehungen  $0,2 \leq y \leq 0,8$  und  $0,2 \leq z \leq 0,8$  und

$y + z = 1,0$  gelten (Molverhältnis) und wobei die Beziehungen

$0,001 \leq x \leq 0,2$  und vorzugsweise  $0,01 \leq x \leq 0,2$  für  $x$  gelten.

Mangan wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 - 3,0 Gewichtsprozent als  $\text{MnO}_2$  der Masse von

$(1-x)[y(\text{PbTiO}_3)z(\text{PbZrO}_3)] \cdot x(\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7)^{1/2}$  zugesetzt.

Die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse aus Mischkristall hat die folgenden Eigenschaften:

$K_p = 50\%$  bis  $76\%$ ;  $\epsilon = 1000$  bis  $2500$  und  $\tan \delta < 2,0\%$ .

Die zusammengesetzten Oxyde vom Pyrochlortyp haben eine komplexe Struktur mit 8 Strukturen von Einheitszellen. Die Niobkomponente ( $\text{NbO}_6$ ) bildet Zick-Zack-Ketten von O-Nb-O. Im Falle von einem Gehalt an Kadmiun ist ein Sauerstoffatom durch vier Kadmiumatome gebunden, deren Gruppe unabhängig vom Nb ist. Wenn als zusammengesetzte Oxyde vom Pyrochlortyp

$\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  gewählt werden oder Substitutionsprodukte derselben, wobei Cd durch Pb, Sr oder Ba ersetzt wurde, mit der keramischen Grundkomponente  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$  kombiniert werden, und die Mischung danach gesintert wird, so wird eine piezoelektrische keramische Masse mit der nachstehenden Zusammensetzung gebildet:

$(1-x)[y \text{ PbTiO}_3 \cdot z \text{ PbZrO}_3] \cdot x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)^{1/2}$ , wobei

509823/0789

die Beziehung  $0,2 \leq y \leq 0,8$ ;  $0,2 \leq z \leq 0,8$  und  $y + z = 1,0$  und  $0,001 \leq x \leq 0,2$  gelten. Es ist bevorzugt, eine Mn-Komponente hinzuzugeben, und zwar als  $MnO_2$  in einer Menge von 0,01 - 3,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Grundkomponente.

Wenn als zusammengesetztes Oxyd vom Pyrochlortyp  $(Cd_2Sb_2O_7)_{1/2}$  oder  $(Cd_2Nb_2O_7)_{1/2}$  oder Substitutionsprodukte bei denen Cd durch Pb, Sr oder Ba ersetzt wurde, mit  $Pb(Ti.Zr)O_3$  in einer Menge von 1 - 20 Mol-% kombiniert werden, so bleiben die verbesserten Eigenschaften kontinuierlich erhalten, wenn die Mengenverhältnisse der Komponenten geändert werden, ohne daß es zu einer plötzlichen Änderung der Eigenschaften kommt. Dies ist ein wesentlicher Vorteil für die industrielle Anwendung. Keramische Massen, welche für viele verschiedene Anwendungen geeignet sind und sich für den praktischen Gebrauch eignen, haben eine Zusammensetzung von  $PbTiO_3 : PbZrO_3 = 46 - 54 : 54 - 46$  Mol-%. Das Verhältnis  $Pb(Ti.Zr)O_3 : (A_2B_2O_7)_{1/2}$  hat vorzugsweise den Wert  $(100 - 1 \sim 20) : 1 - 20$  Mol-%, wobei A Cd, Pb, Sr oder Ba und B Sb oder Nb bedeuten. Fig. 1 zeigt die Zusammensetzung in Dreieckskoordinaten. Der fett umrandete Bereich ist besonders bevorzugt. Die gestrichelte Linie bezeichnet spezielle bevorzugte Beispiele.

Die Massen haben einen Kp-Wert von mehr als etwa 60 % und einen  $\epsilon$ -Wert von mehr als etwa 1400 und einen  $\tan \delta$  von etwa weniger als 2 %. Die piezoelektrischen Eigenschaften bilden ein Kontinuum im Bereich von 1 - 20 Mol-% an  $(A_2B_2O_7)_{1/2}$ , so daß die keramische Masse gegen eine Änderung der Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr stabil ist, wie die Tabellen 1 und 5 zeigen.

Wie Tabelle 2 zeigt, erzielt man ähnliche Ergebnisse, wenn das zusammengesetzte Oxyd vom Pyrochlortyp  $(A_2B_2O_7)_{1/2}$ , wobei A Pb, Sr oder Ba und B Sb oder Nb bedeuten, mit  $Pb(Ti.Zr)O_3$  kombiniert wird. Wenn Mn in der Masse vorgesehen ist, so steigt der mechanische Gütefaktor  $Q_m$  auf etwa 2000 bis 4500

und der dielektrische Verlust  $\tan \delta$  verringert sich auf weniger als 1 % und die Dielektrizitätskonstante und der elektromechanische Kupplungskoeffizient fluktuieren nicht wesentlich. Somit zeigt die erfindungsgemäße keramische Masse ein ausgewogenes Verhältnis von  $K_p - \epsilon - \tan \delta - Q_m$ , was eine Massenanfertigung begünstigt. Ein Zusatz von Mn zur Verbesserung des mechanischen Gütefaktors ist auch bei den anderen komplexen Oxyden und  $Pb(Ti.Zr)O_3$  möglich, wobei der elektromechanische Kupplungskoeffizient  $K_p$  einen Wert von mehr als 72 % und insbesondere etwa 78 % haben kann, und wobei die Dielektrizitätskonstante und der mechanische Gütefaktor günstige Werte haben und wobei der dielektrische Verlust  $\tan$  auf weniger als 1 % und insbesondere auf etwa 0,2 % verringert wird.

Die Fluktuation dieser Werte im Falle einer Änderung des Verhältnisses der Komponenten ist recht gering, da das komplexe Oxyd vom Pyrochlortyp im Gegensatz zu Komponenten vom Typ  $A B O_3$  eine sich über eine lange Strecke erstreckende Kraft hat (long-range-force). Die erfindungsgemäßen ferroelektrischen piezoelektrischen keramischen Massen zeigen kontinuierliche stabile Eigenschaften, welche bei einer geringen Änderung der Mengenverhältnisse der Komponenten sich nur gering ändern, was bei der industriellen Anwendung von großem Nutzen ist. Diese Eigenschaften stehen in einem optimalen Verhältnis zu einander und insbesondere sind die dielektrischen Eigenschaften gegenüber einer Änderung der angelegten Spannung stabil, wie die Figuren 2 und 3 zeigen.

Im Vergleich zur geringen Stabilität herkömmlicher Massen zeigen die erfindungsgemäßen Mischkristalle mit einem Gehalt an komplexem Oxyd vom Pyrochlortyp eine äußerst große Stabilität. Gemäß Fig. 2 ist die Stabilität der Dielektrizitätskonstante der erfindungsgemäßen keramischen Masse gegenüber einer Spannungsänderung äußerst groß und ferner ist auch der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante



wesentlich günstiger, wie die nachstehenden Tabellen zeigen. Wenn die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse als Ultraschallwandler dient, so kann die Eingangsleistung erhöht werden, so daß höherfrequente Ultraschallwellen erzeugt werden können.

Ferner ist aus verschiedenen Gründen eine Stabilität des dielektrischen Verlustes ( $\tan \delta$ ) gegenüber der Spannung wichtig. Eine Erhöhung von  $\tan \delta$  bedeutet eine Erhöhung der Hitzebildung, was nicht erwünscht ist. Fig. 3 zeigt das ausgezeichnete Verhalten der erfindungsgemäßen keramischen Masse in dieser Hinsicht. Der mechanische Gütefaktor  $Q_m$ , welcher zu  $\tan \delta$  im reziproken numerischen Verhältnis steht, ist ebenfalls gegenüber einer Spannungsänderung sehr stabil. Fig. 4 zeigt die Beziehung des mechanischen Gütefaktors  $Q$  eines Wandlers vom Langevin-Typ (Durchmesser 30 mm) (eingepaßte Bolzen) und der Amplitude  $\lambda$  im unbelasteten Zustand an Luft. Diese Kurve zeigt, daß die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse ausgezeichnete piezoelektrische Eigenschaften und ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften aufweist. Wenn der Wandler im Bereich von 0 - 30 Volt schwingt, so erfährt ein herkömmlicher Wandler ein plötzliches Absinken des mechanischen Gütefaktors  $Q$  um etwa 10 Volt und die Amplitude ist auf 3 - 4  $\mu$  beschränkt. Ein aus der erfindungsgemäßen keramischen Masse bestehender Wandler zeigt jedoch einen hochstabilen mechanischen Gütefaktor  $Q$  (Fig. 4), so daß man eine erzwungene Wandlung bei 50 Volt unter Bildung von Ultraschallenergie hoher Intensität herbeiführen kann. Der Wandler wird durch die Erhöhung der angelegten Spannung nicht zerstört. Die Stabilität gegenüber Spannungsänderungen ist ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Mischkristallmassen, und zwar aufgrund des Einflusses des komplexen Oxyds vom Pyrochlortyp. Diese Eigenschaften werden insbesondere erzielt, wenn 0,1 - 20 Mol des komplexen Oxyds vom Pyrochlortyp vorliegen.

Wenn der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ -T.C. groß ist und wenn die piezoelektrische keramische Masse selbst erhitzt wird, so sind die Änderungen der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  groß, wodurch sich auch die Impedanz ändert, so daß die Anpassung der Impedanz gestört wird. Daher kann die maximale Amplitude nicht erreicht werden. Die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse hat jedoch einen ausgezeichneten Temperaturkoeffizienten und allgemein ein ausgezeichnetes Temperaturverhalten.

Die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse eignet sich zur Herstellung von Ultraschallwandlern, von keramischen Filtern, von Beschleunigungsmessern, für Tonabnehmer oder dgl., je nach Auswahl der drei Komponenten der Formel oder je nach Zugabe des Manganzusatzes.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

PbO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , CdO und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  werden im Pulverform als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der piezoelektrischen keramischen Masse verwendet.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  kann anstelle von  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  verwendet werden (gleiche molare Menge). Die als Ausgangsmaterialien verwendeten pulverigen Stoffe werden derart ausgewogen und vermischt, daß sie den drei Formeln  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$  entsprechen. Die gemischten Ausgangsmaterialien werden durch eine besondere Kugelmühle gut durchmischt und dann wird die Mischung geformt und bei  $900^\circ\text{C}$  kalziniert. Die erhaltenen Komponenten  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$  werden gewogen und gemischt, wobei sich die Atomverhältnisse x, y, z gemäß Tabelle 1 ergeben. Ferner wird die Mischung zerkleinert und dann in einer Kugelmühle vermischt und unter einem Druck von  $1,5 \text{ t/cm}^2$  zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm gepreßt.

Die Scheibe wird während 2 h bei 1200 - 1250 °C gesintert, wobei die erfindungsgemäße ferroelektrische piezoelektrische keramische Masse entsteht. Diese Masse kann in herkömmlicher Weise als piezoelektrisches Element dienen. Hierzu werden zwei Silberelektroden an beiden Enden der Scheibe des piezoelektrischen Elementes angebracht und dieses wird bei 100 - 150 °C in Siliconöl getaucht und zur Polarisierung wird eine Gleichspannung von 3 KV/mm zwischen den Elektroden während 1 h angelegt. Die erhaltene piezoelektrische keramische Masse wird während 24 h gelagert. Die piezoelektrischen Eigenschaften, der elektromechanische Kupplungskoeffizient ( $K_p$ ) und der mechanische Gütefaktor ( $Q_m$ ) werden gemäß dem I.R.E.-Standard-Verfahren gemessen. Der Koeffizient  $K_p$  wird aus der Resonanzfrequenz ( $f_r$ ) und der Antiresonanzfrequenz ( $f_a$ ) berechnet. Die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ) und der dielektrische Verlust ( $\tan \delta$ ) werden bei einer Frequenz von 1 KHz bestimmt. Der Wert  $\epsilon$ -T.C. ist der Temperaturkoeffizient von  $\epsilon$ . Die piezoelektrischen Eigenschaften verschiedener Zusammensetzung sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei das Verhältnis der Komponenten der verschiedenen Massen durch Angabe von x, 1-x, y und z für  $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_y.\text{Zr}_z)\text{O}_3.x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2}$  angegeben sind.  $[x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2}$  und  $(1-x)(y \text{ PbTiO}_3 - z \text{ PbZrO}_3)$  werden zu einem Mischkristall kombiniert.] Gemäß Tabelle 1 erzielt man einen hohen elektromechanischen Kupplungskoeffizienten  $K_p$  über einen relativ breiten Bereich, sowie optimale Werte von  $Q_m$ ,  $\epsilon/\epsilon_0$  und  $\tan \delta$ . Diese Werte sind für die verschiedenen Anwendungen erwünscht. Sie können durch Auswahl der Bestandteile in einem breiten Bereich eingestellt werden. Die Proben Nr. 1-26, 27 und 28 sind herkömmliche piezoelektrische keramische Massen der Zusammensetzung  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ . Die erfindungsgemäßen piezoelektrischen keramischen Massen sind den herkömmlichen Massen wesentlich überlegen.

2359818

- 9 -

Tabelle 1

No	$x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) \cdot z(\text{PbZrO}_3)]$				$\epsilon/\epsilon_0$	$\tan \delta$ (%)	Kp (%)	Qm	fr-T. C. (ppm/°C)
	x	1-x	y	z					
1-1	0.20	0.80	0.80	0.20	336	1.9	182	210	1800
1-2	0.20	0.80	0.70	0.30	440	2.0	222	140	1620
1-3	0.20	0.80	0.48	0.52	2590	2.2	321	50	900
1-4	0.20	0.80	0.30	0.70	470	1.8	212	110	1590
1-5	0.20	0.80	0.20	0.80	375	1.7	176	140	1800
1-6	0.10	0.90	0.54	0.46	1330	1.9	584	80	1090
1-7	0.10	0.90	0.48	0.52	2490	1.8	671	60	870
1-8	0.10	0.90	0.46	0.54	1480	1.8	582	75	860
1-9	0.08	0.92	0.56	0.50	2540	2.0	695	50	1130
1-10	0.08	0.92	0.48	0.52	2510	1.9	675	50	830
1-11	0.05	0.95	0.80	0.20	430	1.3	206	145	1920

509823/0789

2359818

- 10 -

Fortsetzung Tabelle 1

1-12	0.05	0.95	0.68	0.32	480	1.5	24.5	130	1680
1-13	0.05	0.95	0.60	0.40	850	1.4	35.1	95	1030
1-14	0.05	0.95	0.52	0.48	1800	1.5	55.5	75	950
1-15	0.05	0.95	0.50	0.50	2350	1.7	67.2	65	870
1-16	0.05	0.95	0.49	0.51	2490	1.9	74.1	60	850
1-17	0.05	0.95	0.48	0.52	2390	2.0	76.0	55	820
1-18	0.05	0.95	0.46	0.54	1400	2.1	69.3	75	870
1-19	0.05	0.95	0.40	0.60	850	2.1	44.4	80	1230
1-20	0.05	0.95	0.32	0.68	550	1.8	31.7	240	1840
1-21	0.01	0.99	0.80	0.20	305	1.4	19.2	190	1890
1-22	0.01	0.99	0.70	0.30	385	1.4	23.5	145	1680
1-23	0.01	0.99	0.48	0.52	1550	1.5	72.1	60	820
1-24	0.01	0.99	0.30	0.70	430	1.8	27.8	250	1640
1-25	0.01	0.99	0.20	0.80	296	2.0	21.1	300	1620
1-26	0	1.00	0.20	0.45	340	-	8.0	46	-
1-27	0	1.00	0.48	0.52	1060	-	44.0	240	-
1-28	0	1.00	0.30	0.70	370	-	27.0	370	-

$$x + (1-x) = 1; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 werden keramische Massen gebildet, wobei jedoch die Komponente  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  durch  $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  ersetzt wird. Die piezoelektrischen Eigenschaften der erhaltenen Massen sind in Tabelle 2 zusammen mit den Komponenten zusammengestellt. Wenn Cd durch Sr, Ba oder Pb ersetzt wird, so erhält keramische Massen in Form ternärer Mischkristallsysteme ähnlich denjenigen gemäß Beispiel 1. Die Massen haben einen ähnlich hohen Wert von  $\epsilon/\epsilon_0$  und somit eine hohe piezoelektrische d-Konstante. Die Werte  $K_p$  und  $\epsilon$ , welche die Grundlage für die piezoelektrischen d-Konstanten bilden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

No.	$x(\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) \cdot z(\text{PbZrO}_3)]$									
	A	x	1-x	y	z	$\epsilon/\epsilon_0$	$\tan \delta$ (%)	$K_p$ (%)	$Q_m$	fr-T.C. (ppm/°C)
2-1	Sr	0.20	0.80	0.80	0.20	550	1.8	21.2	200	1780
2-2	Sr	0.20	0.80	0.50	0.50	3200	2.0	35.1	140	980
2-3	Sr	0.10	0.90	0.54	0.46	1530	1.8	59.8	80	1120
2-4	Sr	0.10	0.90	0.46	0.54	2990	1.7	60.2	78	930
2-5	Sr	0.05	0.95	0.60	0.40	890	1.3	36.0	100	1020
2-6	Sr	0.05	0.95	0.52	0.48	1800	1.4	58.0	75	970
2-7	Sr	0.05	0.95	0.40	0.60	850	1.9	44.5	80	1000

2359818

- 12 -

Fortsetzung Tabelle 2

2-8	Sr	0.01	0.99	0.52	0.48	1300	13	69.2	65	1030
2-9	Sr	0.01	0.99	0.48	0.52	1550	15	73.0	70	880
2-10	Pb	0.20	0.80	0.70	0.30	520	1.9	20.5	180	1730
2-11	Pb	0.20	0.80	0.48	0.52	3050	22	36.0	130	990
2-12	Pb	0.10	0.90	0.54	0.46	1490	1.8	58.3	80	1030
2-13	Pb	0.10	0.90	0.46	0.54	2950	1.7	60.5	75	930
2-14	Pb	0.05	0.95	0.60	0.40	800	1.3	35.5	95	1010
2-15	Pb	0.05	0.95	0.52	0.48	1780	1.4	57.0	70	930
2-16	Pb	0.05	0.95	0.40	0.60	830	1.8	43.5	85	1280
2-17	Pb	0.01	0.99	0.52	0.48	1310	1.5	69.0	65	970
2-18	Pb	0.01	0.99	0.48	0.52	1530	1.6	72.5	70	910
2-19	Ba	0.20	0.80	0.80	0.20	590	2.0	22.0	210	1780
2-20	Ba	0.20	0.80	0.50	0.50	3320	2.3	36.5	130	970
2-21	Ba	0.10	0.90	0.54	0.46	1580	1.9	58.9	82	1090
2-22	Ba	0.10	0.90	0.46	0.54	3050	2.1	61.2	70	960
2-23	Ba	0.05	0.95	0.60	0.40	900	1.5	36.5	100	1070
2-24	Ba	0.05	0.95	0.52	0.48	1890	1.9	60.2	70	990
2-25	Ba	0.05	0.95	0.40	0.60	920	2.2	45.5	80	1250
2-26	Ba	0.01	0.99	0.52	0.48	1360	1.5	68.7	75	990
2-27	Ba	0.01	0.99	0.48	0.52	1515	1.7	71.2	70	910

$$x + (1-x) = 1 ; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 3

Eine piezoelektrische Masse wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch zusätzlich  $\text{MnO}_2$  zugegeben wird. Die piezoelektrischen Eigenschaften wurden gemessen und sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Biegefestigkeit ist durch  $\text{kg/cm}^2$  angegeben und der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  ist durch die Einheit  $\text{ppm}/^\circ\text{C}$  angegeben. Aus Tabelle 3 ergibt sich klar, daß durch die Zugabe von  $\text{MnO}_2$  die Werte für  $Q_m$  und  $\tan \delta$  verbessert werden. Wenn mehr als 3 Gew.-%  $\text{MnO}_2$  hinzugegeben werden, so nehmen  $Q_m$  und  $\epsilon/\epsilon_0$  ab und  $\tan \delta$  erhöht sich und die Isolierung wird schlechter. Demgemäß liegt die optimale Menge der Mangan Komponente im Bereich von 0,01 - 3,0 Gew.-%, berechnet als  $\text{MnO}_2$  und bezogen auf die Gesamtgrundkomponente.



2359818

- 14 -

Tabelle 3

$x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) \cdot z(\text{PbZrO}_3)]$											
№	$\text{MnO}_3$				$\epsilon/\epsilon_0$	$\tan \delta$		$K_p$	$Q_n$	Biege-fr- festig-T.C. keit	
	x	1-x	y	z		(%)	(%)			kg/cm <sup>2</sup>	(ppm/°C)
3-1	0.20	0.80	0.70	0.30	0	440	2.0	22.2	140	830	1620
3-2	0.20	0.80	0.70	0.30	0.01	432	1.2	22.1	1340	850	1600
3-3	0.20	0.80	0.70	0.30	0.05	430	0.9	22.0	2900	930	1570
3-4	0.20	0.80	0.70	0.30	0.1	415	0.6	22.0	3500	990	1530
3-5	0.20	0.80	0.70	0.30	0.3	407	0.3	21.7	4050	1090	1500
3-6	0.20	0.80	0.70	0.30	0.5	400	0.2	21.5	5500	1150	1480
3-7	0.20	0.80	0.70	0.30	1.0	395	0.13	20.6	3200	1210	1530
3-8	0.20	0.80	0.70	0.30	3.0	385	0.6	20.0	2350	1060	1540
3-9	0.20	0.80	0.70	0.30	4.0	325	1.6	16.2	480	980	1650
3-10	0.10	0.90	0.54	0.46	0	1330	1.9	58.4	80	860	1090
3-11	0.10	0.90	0.54	0.46	0.05	1150	0.7	58.0	1800	920	1110
3-12	0.10	0.90	0.54	0.46	0.1	1110	0.3	56.8	2230	980	1050
3-13	0.10	0.90	0.54	0.46	0.3	1095	0.2	56.5	2980	1040	990
3-14	0.10	0.90	0.54	0.46	0.5	1080	0.2	56.2	3200	1180	950
3-15	0.10	0.90	0.54	0.46	1.0	1053	0.3	55.0	2750	1210	1080
3-16	0.10	0.90	0.54	0.46	3.0	1055	0.7	53.2	2100	1100	1070

509823/0789

2359818

- 15 -

Tabelle 3 Fortsetzung

3-17	0.05	0.95	0.60	0.40	0	850	1.4	35.1	95	910	1030
3-18	0.05	0.95	0.60	0.40	0.05	805	0.6	34.8	1880	1020	1010
3-19	0.05	0.95	0.60	0.40	0.1	795	0.3	34.5	2630	1090	980
3-20	0.05	0.95	0.60	0.40	0.3	788	0.2	34.0	3750	1140	950
3-21	0.05	0.95	0.60	0.40	0.5	760	0.2	33.8	4200	1230	910
3-22	0.05	0.95	0.60	0.40	1.0	715	0.3	32.5	2690	1270	1000
3-23	0.05	0.95	0.60	0.40	3.0	698	0.7	30.8	2200	1100	1010
3-24	0.05	0.95	0.49	0.51	0	2490	0.8	74.1	60	910	1120
3-25	0.05	0.95	0.49	0.51	0.05	2090	0.6	73.8	1120	990	1030
3-26	0.05	0.95	0.49	0.51	0.1	1980	0.3	72.8	1730	1060	1010
3-27	0.05	0.95	0.49	0.51	0.3	1710	0.2	72.8	2040	1178	990
3-28	0.05	0.95	0.49	0.51	0.5	1624	0.2	71.6	2515	1280	980
3-29	0.05	0.95	0.49	0.51	1.0	1422	0.3	52.3	1850	1250	1060
3-30	0.05	0.95	0.49	0.51	3.0	1050	0.6	49.5	940	1140	1080
3-31	0.05	0.95	0.40	0.60	0	850	2.1	44.4	80	890	1330
3-32	0.05	0.95	0.40	0.60	0.05	820	0.7	44.1	1540	1010	1290
3-33	0.05	0.95	0.40	0.60	0.1	800	0.4	43.5	2700	1130	1270
3-34	0.05	0.95	0.40	0.60	0.3	790	0.3	43.2	3520	1190	1250
3-35	0.05	0.95	0.40	0.60	0.5	782	0.3	42.5	3830	1250	1230
3-36	0.05	0.95	0.40	0.60	1.0	773	0.4	42.1	2900	1270	1260

509823/0789

2359818

- 16 -

Tabelle 3 Fortsetzung

3-37	0.05	0.95	0.40	0.60	30	758	48	40.6	2010	1130	1310
3-38	0.01	0.99	0.48	0.52	0	1550	15	72.1	60	990	820
3-39	0.01	0.99	0.48	0.52	0.05	1220	0.7	70.8	1580	980	830
3-40	0.01	0.99	0.48	0.52	0.1	1095	0.3	70.2	1930	1050	820
3-41	0.01	0.99	0.48	0.52	0.3	1050	0.3	70.2	2090	1180	810
3-42	0.01	0.99	0.48	0.52	0.5	1015	0.2	69.9	2660	1190	810
3-43	0.01	0.99	0.48	0.52	1.0	996	0.3	68.7	2110	1210	860
3-44	0.01	0.99	0.48	0.52	3.0	972	0.7	65.6	1280	1090	900
3-45	0.01	0.99	0.30	0.70	0	430	1.8	27.8	250	880	1640
3-46	0.01	0.99	0.30	0.70	0.05	405	0.7	27.0	2020	990	1480
3-47	0.01	0.99	0.30	0.70	0.1	398	0.3	26.5	2980	1060	1430
3-48	0.01	0.99	0.30	0.70	0.3	392	0.3	26.2	4030	1170	1430
3-49	0.01	0.99	0.30	0.70	0.5	383	0.2	25.5	4550	1210	1400
3-50	0.01	0.99	0.30	0.70	1.0	380	0.3	24.3	3340	1230	1400
3-51	0.01	0.99	0.30	0.70	3.0	358	0.6	23.5	2370	1100	1540

$$x + (1 - x) = 1, \quad y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 4

Gemäß Beispiel 2 wird eine piezoelektrische Masse hergestellt, wobei jedoch  $\text{MnO}_2$  zusätzlich zu den Grundkomponenten vorgesehen ist. Die piezoelektrischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus Tabelle 4 ergibt sich klar eine wesentliche Verbesserung von  $Q_m$  und  $\tan \delta$  durch Zugabe von  $\text{MnO}_2$ . Wenn jedoch mehr als 3 Gew.-%  $\text{MnO}_2$  hinzugegeben werden, so kommt es zu einer Abnahme der Werte  $Q_m$  und  $\epsilon/\epsilon_0$  und einer Zunahme des Wertes  $\tan \delta$  und zu einer Verschlechterung der Isolierung. Demgemäß liegt die optimale Menge der Mangankomponente im Bereich von 0,01 - 3,0 Gew.-%, berechnet als  $\text{MnO}_2$  und bezogen auf die Gesamtgrundkomponente.

Tabelle 4

Nr.	$x(\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2} (1-x)[y(\text{PbTiO}_3 \cdot z(\text{PbZrO}_3))]$						$\text{MnO}_2$ (Gew.-%)	$\epsilon/\epsilon_0$	$\tan \delta$ (%)	$K_p$ (%)	$Q_m$	Biege- gefe- stig- keit ( $\text{g/cm}^2$ )	fr-T C (ppm/°C)
	A	x	1-x	y	z								
4-1	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	0		2890	1.9	78.0	65	910	1050
4-2	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	0.01		2655	0.9	76.8	1530	990	1040
4-3	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	0.05		2530	0.5	76.5	1700	1080	1060
4-4	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	0.1		2380	0.3	74.8	2050	1160	970
4-5	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	0.3		1920	0.2	72.5	2500	1190	940
4-6	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	0.5		1830	0.2	70.8	2830	1225	990
4-7	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	1.0		1520	0.3	63.2	2070	1250	1000
4-8	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	3.0		1025	0.7	59.0	1500	1190	1110
4-9	Sr	0.05	0.95	0.48	0.52	4.0		698	1.7	39.5	380	1110	1180
4-10	Pb	0.05	0.95	0.49	0.51	0		2610	2.0	76.5	60	890	1080

Tabelle 4 Fortsetzung

4-1 <sub>1</sub>	Pb	0.05	0.95	0.49	0.51	0.05	2340	0.6	75.0	1330	990	1090
4-1 <sub>2</sub>	Pb	0.05	0.95	0.49	0.51	0.1	2010	0.4	73.7	1900	1050	1030
4-1 <sub>3</sub>	Pb	0.05	0.95	0.49	0.51	0.3	1745	0.3	72.0	2250	1170	940
4-1 <sub>4</sub>	Pb	0.05	0.95	0.49	0.51	0.5	1650	0.2	70.5	2470	1230	900
4-1 <sub>5</sub>	Pb	0.05	0.95	0.49	0.51	1.0	1385	0.4	62.8	1880	1245	920
4-1 <sub>6</sub>	Pb	0.05	0.95	0.49	0.51	3.0	980	0.7	55.7	1350	1180	910
4-1 <sub>7</sub>	Ba	0.01	0.99	0.48	0.52	0	1680	1.8	73.5	60	930	1030
4-1 <sub>8</sub>	Ba	0.01	0.99	0.48	0.52	0.05	1510	0.5	71.2	1830	1050	1010
4-1 <sub>9</sub>	Ba	0.01	0.99	0.48	0.52	0.1	1440	0.3	70.8	2370	1130	990
4-2 <sub>0</sub>	Ba	0.01	0.99	0.48	0.52	0.3	1320	0.3	68.6	2880	1210	950
4-2 <sub>1</sub>	Ba	0.01	0.99	0.48	0.52	0.5	1280	0.2	65.2	3030	1275	890
4-2 <sub>2</sub>	Ba	0.01	0.99	0.48	0.52	1.0	975	0.3	59.9	2460	1280	930
4-2 <sub>3</sub>	Ba	0.01	0.99	0.48	0.52	3.0	830	0.6	52.7	1450	1150	1050

Beispiel 5

Gemäß Beispiel 1 wird eine hoch-dielektrische piezoelektrische keramische Masse hergestellt, wobei  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdO}$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als Ausgangsmaterialien in Pulverform eingesetzt werden. Der elektromechanische Kupplungskoeffizient  $K_p$  und der mechanische Gütefaktor  $Q_m$  der Masse werden gemäß Beispiel 1 gemessen. Die piezoelektrischen Eigenschaften der verschiedenen Zusammensetzungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ergibt sich klar, daß ein hoher elektromechanischer Wandlerkoeffizient  $K_p$  in einem relativ breiten Bereich erhalten wird. Ferner kann man durch Auswahl der Zusammensetzung innerhalb eines zweiten Bereiches die für die jeweiligen Anwendungen erwünschten optimalen Werte

2359818

- 19 -

von  $Q_m$ ,  $\epsilon/\epsilon_0$  und  $\tan \delta$  einstellen. Die Proben Nr. 5-26, 27 und 28 sind herkömmliche  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  Massen. Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Massen sind denjenigen herkömmlicher Massen erheblich überlegen.

Tabelle 5

Nr.	$(x(Cd_2Nb_2O_7)_{1/2} (1-x)y(PbTiO_3) z(PbZrO_3))$				$\epsilon/\epsilon_0$	$\tan \delta$ (%)	K p (%)	$Q_m$	fr, TC (ppm/°C)
	x	1-x	y	z					
5-1	0.20	0.8	0.80	0.20	298	1.8	20.5	180	-165
5-2	0.20	0.8	0.70	0.30	415	2.0	24.7	120	-150
5-3	0.20	0.8	0.48	0.52	2360	2.1	33.4	60	100
5-4	0.20	0.8	0.30	0.70	445	1.9	22.6	110	-150
5-5	0.20	0.8	0.20	0.80	365	1.7	19.4	150	-160
5-6	0.10	0.9	0.54	0.46	1230	1.8	60.5	75	10
5-7	0.10	0.9	0.48	0.52	2250	1.9	66.3	60	60

509823/0789

2359818

- 20 -

Fortsetzung Tabelle 5

5-8	0.10	0.9	0.46	0.54	1330	1.9	57.6	75	- 80
5-9	0.08	0.92	0.50	0.50	2360	2.1	68.4	60	30
5-10	0.08	0.92	0.48	0.52	2290	2.0	66.9	65	50
5-11	0.05	0.95	0.80	0.20	410	1.3	22.5	155	-120
5-12	0.05	0.95	0.68	0.32	465	1.6	26.8	130	-110
5-13	0.05	0.95	0.60	0.40	790	1.5	37.1	100	- 30
5-14	0.05	0.95	0.52	0.48	1805	1.6	54.8	80	20
5-15	0.05	0.95	0.50	0.50	2195	1.8	66.3	70	35
5-16	0.05	0.95	0.49	0.51	2380	1.9	73.0	60	40
5-17	0.05	0.95	0.48	0.52	2410	2.0	68.8	70	50
5-18	0.05	0.95	0.46	0.54	1380	2.2	68.6	75	- 70
5-19	0.05	0.95	0.40	0.60	810	2.3	43.8	85	-110
5-20	0.05	0.95	0.32	0.68	545	1.8	32.0	180	-150
5-21	0.01	0.99	0.80	0.20	315	1.5	20.2	175	-145
5-22	0.01	0.99	0.70	0.30	368	1.4	22.5	130	-140
5-23	0.01	0.99	0.48	0.52	1480	1.6	70.9	65	25
5-24	0.01	0.99	0.30	0.70	420	1.9	27.0	240	- 80
5-25	0.01	0.99	0.20	0.80	290	2.1	21.5	280	-120
5-26	0		0.55	0.45	340		8.0	46	-
5-27	0		0.48	0.52	1060		44.0	240	-
5-28	0		0.30	0.70	370		27.0	370	-

$$x + (1-x) = 1 ; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 6

Das Verfahren gemäß Beispiel 5 wird wiederholt, wobei jedoch die Komponente  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  durch  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ersetzt wird. Die piezoelektrischen Eigenschaften der erhaltenen Massen sind in Tabelle 6 zusammen mit den Komponenten und den Zusammensetzungen zusammengestellt. Wenn Cd durch Sr, Ba oder Pb ersetzt wird, so erhält man ternäre Mischkristallsysteme, ähnlich denjenigen gemäß Beispiel 1. Die so hergestellten Massen haben einen hohen  $\epsilon/\epsilon_0$ -Wert und eine hohe piezoelektrische d-Konstante. Die Werte  $K_p$  und  $\epsilon$ , auf welchen die piezoelektrische d-Konstante beruht, sind in Tabelle 6 zusammengestellt.



2359818

- 22 -  
Tabelle 6

No.	$x(A_2Nb_2O_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(PbTiO_3) \cdot z(PbTiO_3)]$				A	$\epsilon/\epsilon_0$	$\tan \delta$ (%)	Kp (%)	Qm	fr·TO (ppm/°C)
	x	1-x	y	z						
6-1	0.20	0.8	0.8	0.2	Sr	540	1.8	208	210	-160
6-2	0.20	0.8	0.50	0.50	Sr	3150	2.1	348	155	60
6-3	0.10	0.9	0.54	0.46	Sr	1480	1.9	520	85	20
6-4	0.10	0.9	0.46	0.54	Sr	2880	1.8	613	70	-55
6-5	0.05	0.95	0.60	0.40	Sr	850	1.4	358	100	-40
6-6	0.05	0.95	0.52	0.48	Sr	1720	1.4	567	75	35
6-7	0.05	0.95	0.40	0.60	Sr	855	2.0	452	100	-120
6-8	0.01	0.99	0.52	0.48	Sr	1268	1.5	682	75	30
6-9	0.01	0.99	0.48	0.52	Sr	415	1.6	709	70	20
6-10	0.20	0.8	0.80	0.20	Pb	505	2.0	218	190	-150
6-11	0.20	0.8	0.50	0.50	Pb	2996	2.3	562	150	50
6-12	0.10	0.9	0.54	0.46	Pb	1380	2.0	579	80	25
6-13	0.10	0.9	0.46	0.54	Pb	2810	1.8	598	75	-60
6-14	0.05	0.95	0.60	0.40	Pb	785	1.5	354	105	-45
6-15	0.05	0.95	0.52	0.48	Pb	2270	1.9	705	75	30
6-16	0.05	0.95	0.40	0.60	Pb	805	1.6	429	90	-110
6-17	0.01	0.99	0.52	0.48	Pb	1300	1.8	685	70	25
6-18	0.01	0.99	0.48	0.52	Pb	1510	2.1	708	70	20
6-19	0.20	0.8	0.80	0.20	Ba	585	1.9	225	220	-155
6-20	0.20	0.8	0.50	0.50	Ba	3180	2.2	368	155	55
6-21	0.10	0.99	0.54	0.46	Ba	1510	1.8	590	88	30
6-22	0.10	0.99	0.46	0.54	Ba	2995	2.1	625	75	-40
6-23	0.05	0.95	0.60	0.40	Ba	885	1.6	370	110	-40
6-24	0.05	0.95	0.52	0.48	Ba	1810	1.9	608	75	35
6-25	0.05	0.95	0.40	0.60	Ba	905	2.1	462	85	-120
6-26	0.01	0.99	0.52	0.48	Ba	1590	1.8	712	75	30
6-27	0.01	0.99	0.48	0.52	Ba	1515	2.0	705	70	20

$$x + (1-x) = 1; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 7

Das Beispiel 5 wird wiederholt, wobei jedoch  $\text{MnO}_2$  zu den Grundkomponenten gegeben wird und die piezoelektrischen Eigenschaften werden gemessen. Sie sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Biegezugfestigkeit ist in Einheiten von  $\text{kg/cm}^2$  angegeben und der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  ist durch  $\text{ppm}/^\circ\text{C}$  angegeben. Aus Tabelle 7 ergibt sich eine Verbesserung von  $Q_m$  und  $\tan \delta$  durch Zugabe von  $\text{MnO}_2$ . Wenn jedoch mehr als 3 Gew.-%  $\text{MnO}_2$  zugegeben werden, so sinken die Werte für  $Q_m$  und  $\epsilon / \epsilon_0$  und der Wert für  $\tan \delta$  erhöht sich und ferner wird die Isolation verschlechtert. Demgemäß liegt die optimale Manganmenge im Bereich von 0,01 - 3,0 Gew.-%, berechnet als  $\text{MnO}_2$  und bezogen auf die Gesamtgrundkomponente.

2359818

- 24 -

Tabelle 7

No.	$x(\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_{1/2} (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) z(\text{PbZrO}_3)]$										
	x	1-x	y	z	MnO <sub>2</sub>	$\epsilon/\epsilon_0$	$\tan \delta$	Kp	Qm	f. TC	Biege-
					(Gew%)		(%)	(%)		(ppm/°C)	festig- keit (kg/cm <sup>2</sup> )
7-1	0.20	0.8	0.70	0.30	0	415	2.0	24.7	120	-150	850
7-2	0.20	0.8	0.70	0.30	0.01	402	1.2	24.2	1050	-130	900
7-3	0.20	0.8	0.70	0.30	0.05	400	1.0	24.0	2110	-120	960
7-4	0.20	0.8	0.70	0.30	0.1	395	0.5	23.8	2530	-105	990
7-5	0.20	0.8	0.70	0.30	0.3	388	0.3	23.5	3090	-90	1100
7-6	0.20	0.8	0.70	0.30	0.5	375	0.2	23.0	5250	-80	1230
7-7	0.20	0.8	0.70	0.30	1.0	370	0.3	22.2	3870	-65	1160
7-8	0.20	0.8	0.70	0.30	3.0	355	0.7	21.3	3030	-40	1090
7-9	0.20	0.8	0.70	0.30	4.0	305	1.5	18.5	630	-30	1060
7-10	0.10	0.9	0.46	0.54	0	1330	1.9	57.6	75	-80	900
7-11	0.10	0.9	0.46	0.54	0.05	1095	0.7	56.0	1690	-60	960
7-12	0.10	0.9	0.46	0.54	0.1	1080	0.4	55.7	2270	-50	990
7-13	0.10	0.9	0.46	0.54	0.3	1065	0.3	55.2	2650	-40	1130
7-14	0.10	0.9	0.46	0.54	0.5	1062	0.3	54.5	3080	-35	1210
7-15	0.10	0.9	0.46	0.54	1.0	1020	0.3	54.0	2630	-10	1130
7-16	0.10	0.9	0.46	0.54	3.0	1000	0.8	51.5	2000	-30	1100
7-17	0.08	0.92	0.50	0.50	0	2360	2.1	68.4	60	-30	930
7-18	0.08	0.92	0.50	0.50	0.05	2050	0.9	66.8	1770	-40	980
7-19	0.08	0.92	0.50	0.50	0.1	1990	0.4	65.9	2230	-55	1060
7-20	0.08	0.92	0.50	0.50	0.3	1830	0.3	65.2	2370	-60	1230

509823/0789

2359818

Tabelle 7 Fortsetzung

- 25 -

7-21	008	092	050	050	05	1800	02	647	2550	70	1290
7-22	008	092	050	050	10	1795	03	645	2190	90	1200
7-23	008	092	050	050	30	1638	07	608	1800	110	1080
7-24	005	095	049	051	0	2380	19	730	60	40	930
7-25	005	095	049	051	03	1520	02	698	2200	55	1010
7-26	005	095	049	051	05	1390	02	685	2630	60	1180
7-27	005	095	049	051	10	1085	04	513	1985	75	1250
7-28	005	095	049	051	30	950	07	490	1010	100	1130
7-29	005	095	040	060	0	810	23	438	85	-110	970
7-30	005	095	040	060	005	790	10	430	1980	- 95	1070
7-31	005	095	040	060	01	788	05	425	2330	- 80	1150
7-32	005	095	040	060	03	775	03	422	2680	- 60	1230
7-33	005	095	040	060	05	762	03	415	3520	- 40	1280
7-34	005	095	040	060	10	750	03	410	2790	- 25	1210
7-35	005	095	040	060	30	708	09	397	1980	- 10	1130
7-36	001	099	070	030	0	368	14	225	130	-140	960
7-37	001	099	070	030	005	355	06	220	1990	-130	990
7-38	001	099	070	030	01	350	03	218	2340	-115	1080
7-39	001	099	070	030	03	348	02	217	2880	-100	1210
7-40	001	099	070	030	05	343	02	216	4270	- 85	1320
7-41	001	099	070	030	10	340	03	210	3110	- 60	1230
7-42	001	099	070	030	30	325	06	202	2050	- 40	1190
7-43	001	099	048	052	0	1480	16	709	65	-25	990
7-44	001	099	048	052	005	1230	10	695	1670	30	1100
7-45	001	099	048	052	01	1225	04	692	1830	50	1230
7-46	001	099	048	052	03	1223	03	685	2130	15	1280
7-47	001	099	048	052	05	1205	02	685	2580	80	1310
7-48	001	099	048	052	10	1196	03	673	2100	90	1220
7-49	001	099	048	052	30	1135	07	642	1390	120	1190

$$x + (1 - x) = 1; y + z = 1$$

509823/0789

2359818

- 26 -

Beispiel 8

Das Verfahren gemäß Beispiel 6 wird wiederholt, wobei jedoch  $\text{MnO}_2$  zu den Grundkomponenten gegeben wird. Die gemessenen piezoelektrischen Eigenschaften sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ergibt sich eine Verbesserung der Werte für  $Q_m$  und  $\tan \delta$  durch Zugabe von  $\text{MnO}_2$ . Wenn jedoch mehr als 3 Gew.-%  $\text{MnO}_2$  hinzugegeben werden, so sinken  $Q_m$  und  $\epsilon / \epsilon_0$  und man beobachtet eine Erhöhung des Wertes für  $\tan \delta$ . Ferner ist die Isolierung verschlechtert. Demgemäß liegt die optimale Menge der Mangankomponente im Bereich von 0,01 - 3,0 Gew.-%, berechnet als  $\text{MnO}_2$  und bezogen auf die Gesamtgrundkomponente.

Tabelle 8

No.	$x(\text{A}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) \cdot z(\text{PbZrO}_3)]$											
	x	1-x	y	z	A	$\text{MnO}_2$ (Gew. %)	Biege- steifig- keit (kg/cm <sup>2</sup> )	$\epsilon / \epsilon_0$	$\tan \delta$ %	Kp %	$Q_m$	fr. TO (ppm/°C)
8-1	0,05	0,95	0,48	0,52	Sr	0	930	2320	1,8	69,7	75	20
8-2	0,05	0,95	0,48	0,52	Sr	0,01	990	2095	0,7	69,2	1830	25
8-3	0,05	0,95	0,48	0,52	Sr	0,05	1090	2530	0,5	76,5	1700	35
8-4	0,05	0,95	0,48	0,52	Sr	0,1	1210	2380	0,3	74,8	2050	50
8-5	0,05	0,95	0,48	0,52	Sr	0,3	1290	1490	0,3	68,0	2550	60
8-6	0,05	0,95	0,48	0,52	Sr	0,5	1310	1320	0,2	66,8	2630	75

509823/0789

2359818

- 27 -

Fortsetzung Tabelle 8

8-7	005	095	048	052	S r	10	1230	1065	04	615	2050	90
8-8	005	095	048	052	S r	30	1180	899	08	598	1320	110
8-9	005	095	048	052	S r	40	1150	530	16	355	340	150
8-10	005	095	049	051	P b	0	900	1970	19	705	75	50
8-11	005	095	049	051	P b	005	950	2340	06	750	1330	60
8-12	005	095	049	051	P b	01	990	2010	04	737	1900	75
8-13	005	095	049	051	P b	03	1180	1445	03	692	2380	85
8-14	005	095	049	051	P b	05	1260	1398	02	677	2530	100
8-15	005	095	049	051	P b	10	1210	1090	05	615	1780	120
8-16	005	095	049	051	P b	30	1130	870	08	548	1040	140
8-17	001	099	048	052	B a	0	930	1515	19	705	70	20
8-18	001	099	048	052	B a	005	1030	1510	05	712	1830	30
8-19	001	099	048	052	B a	01	1150	1440	03	708	2370	45
8-20	001	099	048	052	B a	03	1230	1290	03	688	2900	55
8-21	001	099	048	052	B a	05	1290	1215	02	662	3100	70
8-22	001	099	048	052	B a	10	1230	1080	04	593	2240	90
8-23	001	099	048	052	B a	30	1170	910	07	538	1550	115

509823/0789

Die Feldabhängigkeiten von  $\epsilon/\epsilon_0$  und  $\tan\delta$  in Bezug auf die Spannung (V) an den Anschlüssen für die Probe Nr. 4-16 gemäß Tabelle 4 wurden gemessen und in den Figuren 2 und 3 dargestellt. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Kurven für die herkömmlichen piezoelektrischen Massen in den Figuren 2 und 3 dargestellt. Wenn eine herkömmliche piezoelektrische Masse verwendet wird, und eine hohe Spannung angelegt wird, so beobachtet man verschlechterte piezoelektrische Eigenschaften und insbesondere eine Zunahme von  $\tan\delta$  und eine Temperaturerhöhung. Die erfindungsgemäße Probe zeigt hingegen eine geringe Abhängigkeit der Werte  $\epsilon/\epsilon_0$  und  $\tan\delta$  vom Wechselfeld. Aus diesem Sachverhalt ergibt sich, daß die erfindungsgemäße Masse stabil ist und zu einer geringen Hitzeentwicklung führt, wenn man sie als Hochleistungs-ultraschallwandler verwendet, so daß die Eingangsleistung mit großer Effektivität in Ultraschallwellen umgewandelt werden kann. Die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse eignet sich besonders gut in solchen Anwendungsfällen, in denen eine hohe Amplitudencharakteristik erforderlich ist. Fig. 5 zeigt den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante als Funktion des Ti-Anteils für ein herkömmliches Produkt und für die Probe Nr. 1-14.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

①. Piezoelektrische keramische Masse mit einem Gehalt an  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ , gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem komplexen Oxyd vom Pyrochlortyp.

2. Piezoelektrische keramische Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das komplexe Oxyd vom Pyrochlortyp aus einem oder mehreren der folgenden Oxyde besteht:

$\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

3. Piezoelektrische keramische Masse nach einem der Ansprüche 1 oder 2 der Zusammensetzung

$$x \left( \begin{array}{l} \text{komplexes Oxyd vom} \\ \text{Pyrochlortyp} \end{array} \right)_{1/2} \cdot (1-x) \left[ y(\text{PbTiO}_3) \quad z(\text{PbZrO}_3) \right]$$

wobei  $0,2 \leq y \leq 0,8$ ;  $0,2 \leq z \leq 0,8$ ;  $y + z = 1,0$  und  $0,001 \leq x \leq 0,2$  gilt.

4. Piezoelektrische keramische Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an 0,01 - 3,0 Gewichtsprozent  $\text{MnO}_2$ .

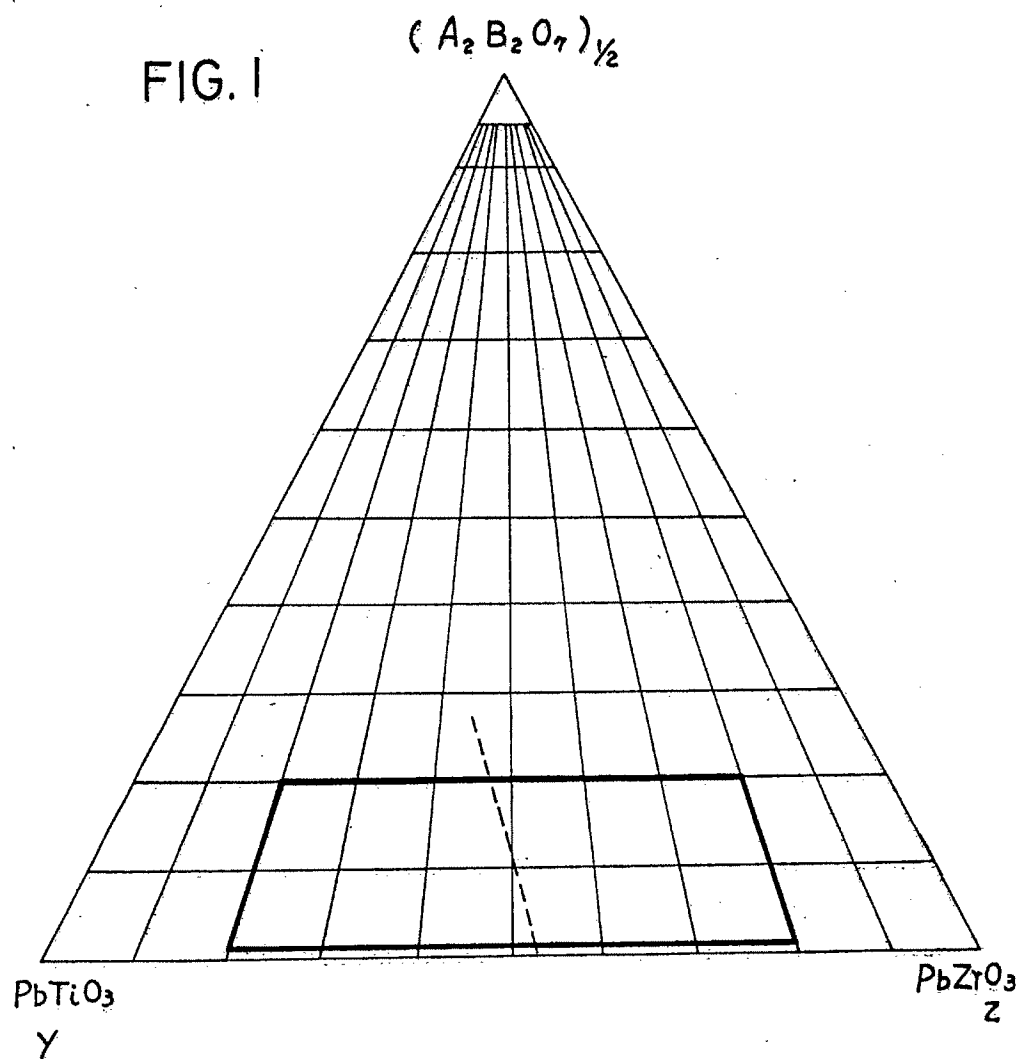
5. Piezoelektrische keramische Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Sinterung der einzelnen Komponenten bei mehr als  $1000^\circ\text{C}$  mit oder ohne vorhergehende Kalzinierung herstellbar ist.



2359818

33.

FIG. I



2359818

.30.

FIG. 2

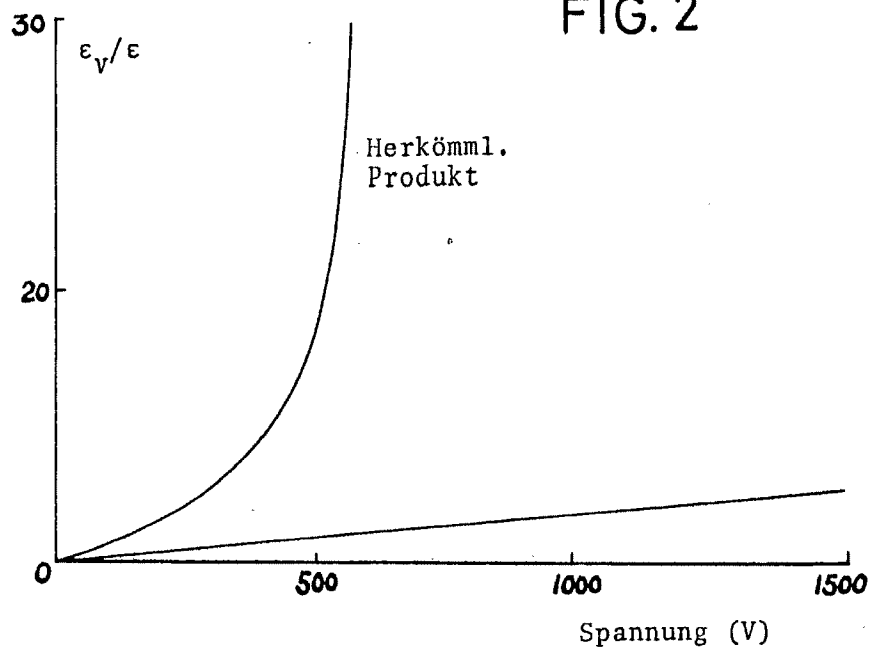
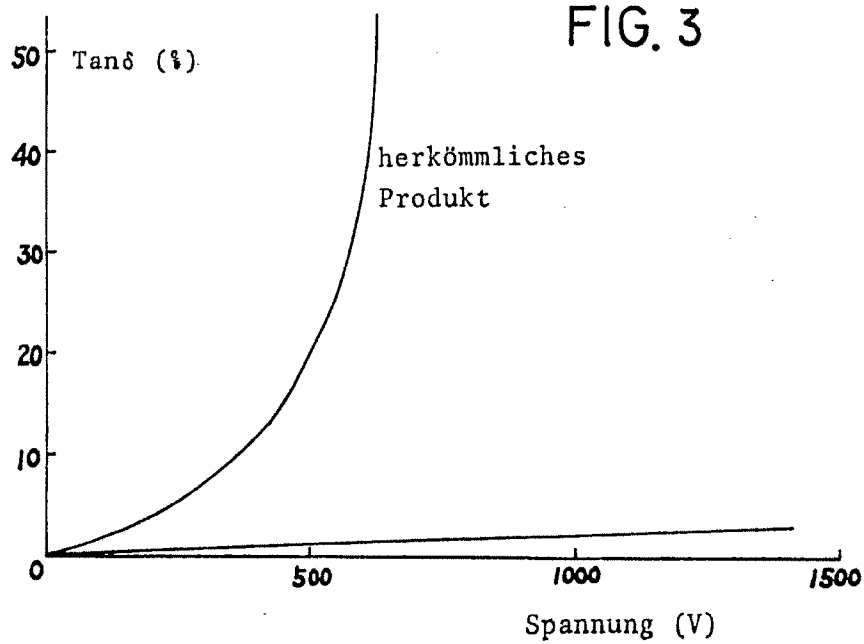


FIG. 3



509823/0789

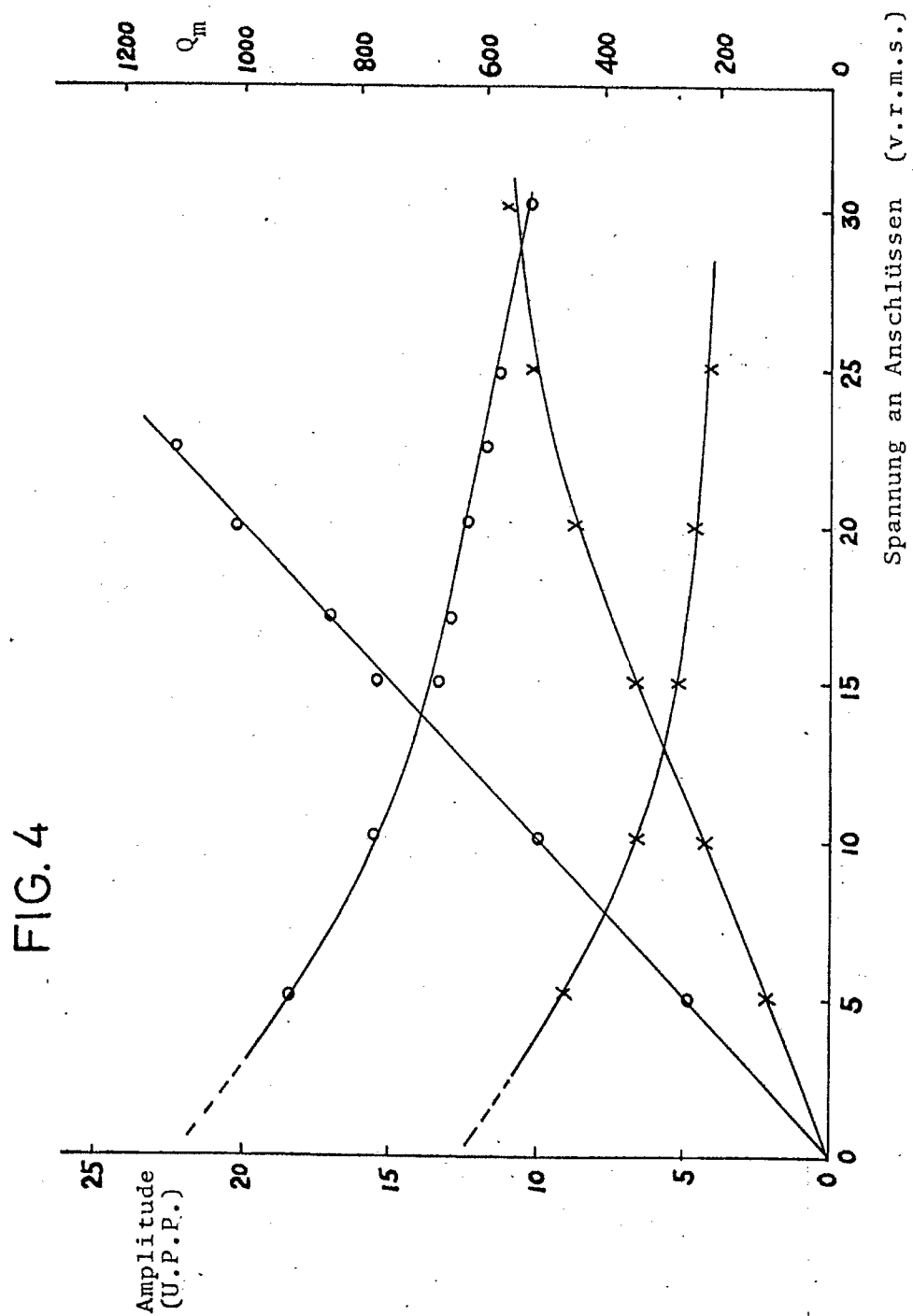


FIG. 5

